



分子自己会合を利用した機能物質開発液晶性チオフェン誘導体の合成とシクロデキストリン集積体の炭素変換

著者	渡辺 真里
発行年	2015
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2014
報告番号	12102甲第7256号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00125854

氏 名（本 籍 地）	渡 辺 真 里
学 位 の 種 類	博 士（工 学）
学 位 記 番 号	博 甲 第 7256 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	数理解物質科学研究科
学 位 論 文 題 目	分子自己会合を利用した機能物質開発 液晶性チオフェン誘導体の合成とシクロデキストリン集積体の炭素変換

主	査	筑波大学教授	理学博士	木島 正志
副	査	筑波大学教授	博士(工学)	神原 貴樹
副	査	筑波大学准教授	工学博士	小林 正美
副	査	筑波大学准教授	博士(工学)	後藤 博正
副	査	産業技術総合研究所	博士(工学)	木原 秀元
		グループ長		

*

論 文 の 要 旨

本博士論文は、有機物質が(1)自己会合することで、遊離物質本来の機能とは異なる新たな機能を創出する場合と(2)自己会合により構築された物質を反応媒体や物質中間体として利用することで新たな機能質を創出する場合の異なる二つ観点からそれぞれの研究結果を「分子自己会合を利用した機能物質開発」としてまとめあげたもので、第1章序論、第2,3章の本論ならび4章結論から構成されている。

第1章の序論では、本論文の分子会合に関する機能物質開発研究の主テーマとなった「液晶」と「シクロデキストリン」に関する物質研究の歴史的背景と基礎的な知見をまとめ、第2,3章の本論の研究概要を加えてある。

第2章「液晶性チオフェン誘導体の合成」では、代表的な共役系高分子であるポリチオフェン主鎖に対し自己配向性を有する半導体液晶分子を側鎖組み込むことにより、自己配向性をもち、主鎖、側鎖部位の半導体特性を制御できる新しい概念の共役系高分子の合成開発を目指した基礎研究結果をまとめている。すなわち、チオフェンの3位に適当な長さのメチレンスパーサーを介して液晶性半導体側鎖である2-フェニルナフタレン構造を導入し、ジムロモ化することによりモノマー、3-substituted 2,5-dibromothiopheneを合成し、脱ハロゲン化縮合により重合を行った。第一目標であった側鎖に液晶性半導体をもつ共役系高分子を合成して、サーモトロピック液晶状態を実現することに成功した。さらに共役系高分子であるポリチオフェン本来の半導体特性を発揮させるため、3位置換基の頭尾構造に関する位置選択的重合を行った。しかし頭尾構造をもつ位置選択性の高い重合物は主鎖、側鎖間での相互作用が強くなり、その結果として有機溶媒への溶解性は著しく低下し、サーモトロピック液晶性(相転移挙動)もあいまいなものになってしまった。主鎖、側鎖の半導体特性を最大限に発揮できる高分子液晶を実現するため、分子間相互作用を考慮しながら各機能(液晶性、溶解性、半導体特性)を改善するべく合成実

験と物性検証実験を繰り返し、半導体側鎖を持つ液晶性共役系高分子に関する多くの基本情報を得ることができた。

第3章「シクロデキストリン集積体の炭素変換」では、分子自己会合により形成される γ -シクロデキストリン筒型集積構造体から成るマイクロメートルサイズの立方体形状結晶の形状を維持した炭素変換の試みをまとめている。シクロデキストリン類は、アルゴン雰囲気です室温から900℃まで1℃毎分で昇温炭素化することで、前処理を施さないシクロデキストリンやシクロデキストリンキューブは炭素化過程で軟化溶解しキャラメル状の発泡した薄膜炭素となる。一方、キューブ形状維持して炭素化するためには、ヨウ素ドーブやジイソシアナートやジカルボン酸塩化物類による反応を利用して、原料キューブ表面における架橋反応を行うことが有効であることを見出した。炭素化物に関しては、原料形状に無関係にBET比表面積が1000 m² g⁻¹程度のミクロ孔性炭素が形成されることを明らかにした。原料シクロデキストリンキューブの架橋条件を検討することにより、キューブ表面に更なる微細キューブが析出したキューブが得られることの発見や、架橋剤の違いによる形状維持炭素化の程度の違いを考察するなど、シクロデキストリン類の形状維持炭素化と多孔質炭素化に関する基礎的な重要知見を得ることができた。

審 査 の 要 旨

〔批評〕半導体側鎖を有する液晶性ポリチオフェン類の合成開発研究は、共役系高分子の新しい機能材料化の方向性を示す一つの重要なシーズ発掘研究と位置付けられる。p-型半導体のポリチオフェンに対してn-型半導体となることができるフェニルナフタレン側鎖を導入したポリマーにおいて、安定な液晶相を発現させる物質合成に成功した意義は大きい。さらに、側鎖3位置換ポリチオフェンの本来の機能は、位置選択的な重合物において発現するが、いままで報告されている3位側鎖に液晶性側鎖を有する液晶性ポリチオフェンの中で、立体選択的な重合物の報告例はない。本研究成果の中ではじめて位置選択的な重合物の液晶性の有無について検討された。立体選択的な重合物では溶解性、溶融性が著しく低下するため認められた液晶特性は改善の余地は残るが、液晶性を有する立体選択重合ポリチオフェンが初めて合成された意義は高い。このポリマーの溶媒に対する溶解性の向上、相転移温度の低下を目的に分子設計がされ、主鎖、側鎖に異なる半導体特性を有する液晶性(自己配向性)共役系高分子を開発するための重要な基礎知見を提供することは学術的に意義のあることと認められた。また博士論文として限られた期間の研究ではあり非常に困難な物質研究ではあったが、当初目的としてきた優れた液晶性と半導体特性を有する材料を開発して、さらに特異な半導体特性を示すところまでを実証できた研究にまで仕上げまとめ上げられることが理想であることが批判としてある。

シクロデキストリン集積体の炭素変換に関する研究において、有機形状体の形状維持炭素化という考えは古くは木炭などの例やポリマー微粒子からの微粒子炭素製造などがあり、機能性炭素製造という観点からはきわめて重要な課題である。しかし、現代社会において近年開発されてきたナノ形状、ナノ構造をもつナノカーボン類の発見と活発な物質・材料開発の流れの中で、有機原料物質の形状維持炭素化とナノ構造化と機能化という観点からの研究は、本来重要であるにもかかわらず見逃されてきた。この研究は特異な有機構造体から特異な形状、構造、機能をもつ炭素を合成開発・製造するための独創的で先駆的な研究の一つとして位置付けることができる。また、本研究によって、環状オリゴ糖類から多孔質(ナノ構造化)炭素に変換する過程での基礎的な知見を蓄積することができたと判断した。今後、シクロデキスト

リンには環の大きさの違うもの、さまざまな包摂物、異なる結晶状態と大きさの物質形態があるなど、さまざまな展開が可能と考えられ、新しい機能性炭素を開発するうえで発展性のある有用な炭素化原料物質として認めることができる。

〔最終試験結果〕

平成 27 年 2 月 13 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。